



TITLE:

9.単分子反応の理論(化学反応の基礎的諸問題,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

野村, 昌市郎

CITATION:

野村, 昌市郎. 9.単分子反応の理論(化学反応の基礎的諸問題,基研研究会報告). 物性研究 1972, 18(1): A24-A25

ISSUE DATE:

1972-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88438>

RIGHT:

子，空孔対のクーロン引力エネルギーおよび交換エネルギーの和が空・充満軌道のエネルギー gap をこえるような核配置において生じる。分子軌道の不安定性が生ずる反応として，水素分子の解離反応，エチレンの内部回転，水素 2 分子の交換反応，2 分子エチレンの 2+2 型 Cycloaddition 反応等の例が挙げられる。一般に反応において空軌道と充満軌道が交わるかあるいは gap が漸近的に 0 になるような場合には必ず不安定性が生ずる。不安定性が生じた時，通常の対称性の要求を満たす closed shell の電子配置は基底状態の近似として不適当になるが SCF 方程式を非制限 SCF 方程式に拡張すると通常の解の不安定領域においてより低エネルギーの解が出現する。この解はスピン密度波型で対称性の要求をこわしているが，このスピン密度波状態は反応の radical 性を表わすものと解釈出来る。こうして化学反応における radical 状態の出現は近似的な意味での Mott 型の電子の相変化として記述される。この立場から非対称 2 原子分子の解離反応を解析すると 2 電子の電気陰性度の差が大になるにつれてスピン密度波状態は出現しにくくなり，その差がある極限を越えるとスピン密度波状態は出現しなくなる。このことは radical 反応から ionic 反応への反応型の移行に対応している。

9. 単 分 子 反 応 の 理 論

京大 理 野 村 昌 市 郎

単分子反応の代表的な理論，すなわち RRK，RRKM および Slater 理論と，それらの進歩について報告した。単分子反応の理論は，反応の 1 次速度定数 k_{uni} をいかに求めるか，を問題にしており，それは強衝突の仮定に立つ限り，

$$k_{\text{uni}} = \int_0^{\infty} \frac{\omega k_E}{\omega + k_E} f(E) dE$$

で与えられる。ここで ω は 1 分子当たりの平均有効衝突頻度， k_E はエネルギー E における比解離速度定数， $f(E)$ は内部自由度の熱平衡分布関数である。上記の各理論は，それぞれ k_E の評価を異にしている。

分子振動を互いに弱く非線型の相互作用をしあう調和振動子集団とみなせば、(準)基準振動のエネルギー $\varepsilon_i = \frac{1}{2} P_i^2 + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2$ は時間によって変化し、その変化の度合いは各分子によって異なる。このような分子内エネルギー移動は k_E に大きな影響を与え、近年、理論的にも実験的にも、ますます重要視されるようになってきた。RRKとSlater理論の議論においては、M. Šolc¹⁾の論文を上げなければならない。彼はRRK理論の比解離速度定数 k_E の物理的解釈に疑問を投げかけると共に、エネルギー移動を考慮に入れてRRKとSlater理論の修正を試みた。しかしながら、彼は(準)基準振動のエネルギー ε_i の不連続な時間変化を仮定しており、それは非現実的であるので、さらにエネルギー移動を正しく考慮に入れた理論が必要であるように思える。

RRKM理論は遷移状態の理論を取り入れており、これによって高圧極限式のA-因子の異常値を説明することができる。この理論には、活性分子と活性錯合体は統計的平衡状態にあるかどうか、の困難な問題があるが、その方向にそっての理論的な試みが必要である。

1) M. Šolc, Mol. Phys., 11, 579 (1966) ; 12, 101 (1967) ;

Z. Physik. Chem. (Leipzig), 234, 185 (1967).

10. 固体表面上での化学反応に関するノート

北大触媒研究所 中 村 孝

固体表面上での反応の理論は同時に固体触媒の理論でもある。以下に、この種の反応に関して従来あまり注目されていないひとつの問題を指摘したいと思う。

固体の表面に分子が吸着するとき、その格子構造とか格子振動とかは影響を受けないと仮定することがある。このように“rigid”を固体(吸着媒)をinert adsorbentと呼ぶこともあるようである。吸着相の熱力学的性質を統計力学的に計算する際、このモデルでは、固体は単に吸着分子に吸着ポテンシャルを与えるだけの存在として考えればよい(たとえば文献1参照)。従来の固体表面上反応の速度の計算も、もっぱら同様なモデルを用いているといつてよいだろう。そこでは、吸着種と完全にrigidを固体と